秩序無秩序系の非線型緩和理論

西　川　恭　治（京大基研）
（東大教養）

（3月24日受理）

§1　序

一昨年秋の基研研究会「二次相転移」で、秩序無秩序系の緩和過程に対する菊池理論を簡単化したkinetic な取り扱いを、松原先生と筆者とで独立に発表したが、[1] 本稿では、その理論を、長距離秩序度の局所的揺動の非線型　緩和現象に適用し、特に誘電緩和に対するDebye　理論の拡張を試みる。あわせて、一昨年発表したままになつている対相関の緩和理論を多少修正してつけ加えることにする。

§2　局所的長距離秩序度の緩和過程

簡単のため、次のようなモデルで考える。

i) 系はMケの対等なcell からなり、各cellはNケのスピン（上向きと下向きの二つの状態しかとりえないとする）からなる。スピン間の相互作用は短距離で、隣り合うcell 間の相互作用は表面効果として無視する。

ii) 長距離秩序度には局所的なゆらぎがあるが、それは充分長波長で、各cellの中ではほぼ一定とみなす。

iii) 各スピンは熱浴と $\varDelta E_i$（iはcellを指定する番号）だけのエネルギーのやりとりを行つて向きを変える。

今、i番目のcell の中にある上向きスピンの数を Nx_i，下向きスピンの数を $N(1-x_i)$ とすると、菊池理論によれば[2]

$$\frac{dx_i}{dt}=\theta\{(1-x_i)e^{\varDelta E_i/2kT}-x_i e^{-\varDelta E_i/2kT}\} \tag{1}$$

と書かれる。ここに θ はintrinsic な遷移確率、温度Tは一様とした。$\varDelta E_i$ は才i cell の中で下向きスピンが一つ上向きに変つたときに熱浴に与えるエネルキーで、Bragg-Williams 近似では、最近接スピンの数を z，スピン間相互作用をJとして、

$$\Delta E_i = 2zJ\,[x_i - (1 - x_i)] = 2kTK\xi_i \tag{2}$$

where

$$K = 2zJ/kT\,, \qquad \xi_i = x_i - 1/2\,. \tag{3}$$

(2)を(1)に代入すると

$$\frac{d\xi_i}{dt} = \theta\,\xi_i\left\{\frac{\sinh K\xi_i}{\xi_i} - 2\cosh K\xi_i\right\} \tag{4}$$

(4)式は ξ_i に対する非線型微分方程式である。この方程式の形式的な解は次のように与えられる。

$$\xi_i(t) \doteqdot \xi_i(0)\,e^{-\nu(\xi_i)\,t}$$

$$\nu(\xi_i) = \frac{\theta}{t}\int_0^t \left\{2\cosh[K\xi_i(s)] - \frac{\sinh[K\xi_i(s)]}{\xi_i(s)}\right\}ds \tag{5}$$

ここで充分短い時間 $\nu(\xi_i)\,t \ll 1$ に対しては

$$\nu(\xi_i) \sim \theta\left\{2\cosh[K\xi_i] - \frac{\sinh[K\xi_i]}{\xi_i}\right\} \tag{6}$$

(6)は、その周辺の長距離秩序度によつてきまる局所的緩和時間の逆数を与える。ξ_i が充分小さければ、

$$\nu(\xi_i) \sim \nu_\infty\left\{(1 - K/2) + \frac{K^2}{2}(1 - K/6)\,\xi_i^2\right\} \tag{7}$$

と近似できる。ここに $\nu_\infty = 2\theta$ は高温の極限における緩和時間の逆数である。右辺オ一項が線型近似での緩和時間の逆数で、これは $T \to T_C = zJ/k$ で零になる。

§ 3　時空間相関関係

次に時空間相関関係の和

$$\rho(t) = \frac{N}{M}\sum_i\sum_j \langle \xi_j(0)\,\xi_i(t)\rangle \tag{8}$$

を考えよう。(5)及び(7)を代入すると

$$\rho(t)=e^{-\nu t}\frac{N}{M}\sum_i\sum_j<\xi_j(0)\ \xi_i(0)\,e^{-a^2\xi_i^2 t}> \tag{9}$$

$$\nu=\nu_\infty(1-K/2)=\frac{\nu_\infty}{T}(T-T_c) \tag{10}$$

$$a=\sqrt{\nu_\infty/2(1-K/6)}\ K \tag{11}$$

ここで、 $\xi_j(0)=\xi_j$ とし、その確率分布を

$$P(\xi_1,\xi_2,\cdots,\xi_M)=\sqrt{D/(2\pi)^M}\ \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_k\sum_l\lambda_{kl}\,\xi_k\xi_l\right] \tag{12}$$

$$D=\det.\ \lambda_{kl}, \tag{13}$$

で与えると、

$$<\xi_j\,\xi_i\,e^{-a^2\xi_i^2 t}>=\Lambda_{ij}/D_i\ \sqrt{\frac{D}{D_i}} \tag{14}$$

ここに Λ_{ij} は行列式Dの余因子、又、 D_i は行列式(13)において λ_{ii} を($\lambda_{ii}+a^2t$) でおきかえたもので

$$D_i=D+\Lambda_{ii}\,a^2t \tag{15}$$

で与えられる。 (15)を(14)に代入すると

$$\rho(t)=e^{-\nu t}\frac{N}{M}\sum_i\sum_j\frac{\sqrt{D}\ \Lambda_{ij}}{[D+\Lambda_{ii}a^2t]^{3/2}}$$

$$=e^{-\nu t}\frac{N}{M}\sum_i\sum_j\frac{<\xi_i\xi_j>}{[1+<\xi_i^2>a^2t]^{3/2}}$$

$$=e^{-\nu t}\frac{kT\chi_0}{[1+<\xi^2>a^2t]^{3/2}} \tag{16}$$

ここに

$$<\xi_i \xi_j> = \Lambda_{ij} / D\,, \tag{17}$$

$$\chi_0 = \frac{1}{kT} \frac{N}{M} \sum_i \sum_j <\xi_i \xi_j> \quad (\text{帯磁率}) \tag{18}$$

を用いた。(16)は、相関関数 $\rho(t)$ の緩和過程が通常の指数関数型を非線型効果によつて modulate した形になつていることを示している。この効果は高温では無視できるが、T_c の近くでは $<\xi^2>$ が大きくなるので無視できない。

§ 4　誘電分散

次に $\rho(t)$ のフーリエ変換 $\varepsilon(\omega)$ を考えよう。これは誘電率に関係した量だが、今迄の近似が使えるためには、$\omega \gg \nu$ でなければならない。(16) を使つて

$$\varepsilon(\omega) = \int_0^\infty dt\, e^{-i\omega t} \rho(t) \tag{19}$$

$$= \frac{kT\,\chi_0}{<\xi^2>a^2} \alpha^{1/2} e^{\alpha} \int_\alpha^\infty dx\, e^{-x} x^{-3/2}$$

$$= \frac{kT\,\chi_0}{<\xi^2>a^2} \alpha^{-1/4} e^{\alpha/2} W_{-3/4,\,-1/4}(\alpha) \tag{20}$$

ここに

$$\alpha = (i\omega + \nu) / <\xi^2> a^2 \tag{21}$$

で、$W_{\kappa\mu}(z)$ は Whittaker 関数[3] である。

高温で $|\alpha| \gg 1$ では、$W_{\kappa\mu}(z)$ の漸近展開

$$W_{\kappa\mu}(z) \sim e^{-z/2} z^{\kappa} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[\mu^2 - (\kappa - \frac{1}{2})^2][\mu^2 - (\kappa - \frac{3}{2})^2] \cdots [\mu^2 - (\kappa - n + \frac{1}{2})^2]}{n!\ z^n} \right\}$$

を用いると

$$\varepsilon(\omega) \sim \frac{kT\ \chi_0}{i\omega+\nu} \left\{ 1 - \frac{3}{2} \frac{<\xi^2>a^2}{i\omega+\nu} + \cdots \right\} \tag{22}$$

となり、近似的にDebye の関係式がえられる。

次に$a^2<\xi^2>$ の評価を行つてみよう。まず$<\xi^2>$ の定義から

$$<\xi^2> = \frac{1}{M} \left\{ \sum_k \sum_l <\xi_k \xi_l> - \sum_{k \neq l} \sum <\xi_k \xi_l> \right\}$$

$$= \frac{kT}{N} \chi_0 - \frac{1}{M} \sum_{k \neq l} \sum <\xi_k \xi_l> \tag{23}$$

ここで、$<\xi_k \xi_l>$ に対して長距離対相関に対する Ornstein-Zernike 型

$$<\xi_k \xi_l> \simeq \frac{MV}{N} \frac{kT\ \chi_0}{4\pi} \kappa^2 \frac{e^{-\kappa R_{kl}}}{R_{kl}} \quad (V は cell 体積) \tag{24}$$

を仮定し、k,ℓ に対する和を $R_{kl} > R_0$ に対する積分におきかえると

$$<\xi^2> \sim \frac{kT}{N} \chi_0 \left\{ 1 - [\kappa R_0 + 1]\, e^{-\kappa R_0} \right\} \tag{25}$$

となる。R_0は、大体 cell の半径であるから、最近接格子間距離をδとして

$$(R_0/\delta)^3 \frac{4\pi}{3} = N \tag{26}$$

とおくことができる。一方κは、次章に示すように、当面の近似では

$$\kappa = \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{6}{z}} \sqrt{\frac{T-T_C}{T_C}} = \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{6}{z}} \sqrt{\frac{C}{kT_C \cdot \chi_0}} \tag{27}$$

(C は Curie const.)となる。(26),(27)を(25)に代入すると、$\kappa R_0 \gg 1$,
又は $\dfrac{T-T_C}{T_C} \gg \dfrac{z}{6} \left(\dfrac{\delta}{R_0}\right)^2$ では

$$<\xi^2> \sim \frac{C}{N} \frac{T}{T-T_C} = \frac{3c}{4\pi} \left(\frac{\delta}{R_0}\right)^3 \frac{T}{T-T_C} \tag{28}$$

又、$\kappa R_0 \ll 1$ では

$$<\xi^2> \sim \frac{kT}{2N}\chi_0 \kappa^2 R_0^{\,2} \sim \frac{T}{T_C}\ \frac{9}{4\pi z}\ \frac{\delta}{R_0}\ C \tag{29}$$

となる。一方

$$a^2 = \frac{\nu_\infty}{2}(1-\frac{T_C}{3T})(\frac{2T_C}{T})^2 \sim \frac{4}{3}\nu_\infty \qquad (T\sim T_C) \tag{30}$$

であるから、結局

$$\begin{aligned} |\alpha| = \left|\frac{i\omega+\nu}{a^2<\xi^2>}\right| &\sim \frac{\omega}{\nu_\infty}\ \frac{3N}{4C}\ \frac{T-T_C}{T_C}, \quad (1 \gg \frac{T-T_C}{T_C} \gg \frac{z}{6}(\frac{\delta}{R_0})^2) \\ &\sim \frac{\omega}{\nu_\infty}\ \frac{\pi z}{3C}\ \frac{R_0}{\delta}, \quad (\frac{z}{6}(\frac{\delta}{R_0})^2 \gg \frac{T-T_C}{T_C}) \end{aligned} \tag{31}$$

をうる。この結果は、この理論から決まらないパラメーターR_0/δを含んでいるが、誘電体のCurie const. Cが大きい（$\sim 10\,T_C$）ことに注意すればT_Cからかなり離れた温度でも$|\alpha|\sim$有限となり、単純なDebye relationでは表わせないことを暗示している。この結果を、TGS及びKD_2PO_4に対するHill-Ichikiの実験[4]と比較してみることは興味深いことと思われる。彼らの実験結果の解析と我々の理論との本質的な違いは、彼らが緩和時間τの確率分布を仮定しているのに対して、我々はその逆数$\nu(\xi)=\tau^{-1}$のある分布を仮定している点にある。今、cell 間の相関$<\xi_k\xi_\ell>$ $(k\neq\ell)$を無視する近似で我々の結果をτの分布の形に書き直してみると

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &\sim \sqrt{\frac{1}{2\pi<\xi^2>}}\,N\int_{-\infty}^{\infty} d\xi\ \frac{\xi^2\, e^{-\frac{\xi^2}{2<\xi^2>}}}{i\omega+\nu(\xi)} \\ &= \sqrt{\frac{1}{2\pi<\xi^2>}}\ \frac{N}{a^3}\int_{1/\nu}^{\infty} d\tau\ \frac{1}{(i\omega\tau+1)}\ \frac{1}{\tau}\sqrt{\frac{1}{\tau}-\nu}\ \ e^{-\frac{(\tau^{-1}-\nu)}{2a^2<\xi^2>}} \end{aligned} \tag{32}$$

となる。これはτのガウス分布とは著しく異るものであるが、問題は$\varepsilon(\omega)$の温度依存性がどれだけ我々の理論で再現されるかにあろう。

§ 5 対相関の緩和過程

これまでの議論では局所的長距離秩序度の緩和過程を調べて来たが、同様な方法は対相関の緩和過程にも適用できる。今度は cell に分ける必要がなく、距離 R だけ離れた位置にある上向きスピン同志の対の数を $N^2 y(R)/2$ （N はスピンの総数）とし、これを条件確率

$$N x(R) \equiv \frac{N^2}{2} y(R) / Nx$$

（Nx は上向きスピンの総数）に書きかえて、 x(R) の方程式を考えればよい。前と同様にして、Bragg-Williams 近似で

$$\frac{d\xi(\underset{m}{R})}{dt} = \theta \{ \sinh [K \sum_{\underset{m}{\delta}} \xi(\underset{m}{R}+\underset{m}{\delta})] - 2\xi(\underset{m}{R}) \cosh [K \sum_{\underset{m}{\delta}} \xi(\underset{m}{R}+\underset{m}{\delta})] \} \tag{33}$$

が導かれる。ここに $\underset{m}{\delta}$ は最近接格子点への変位ベクトル、 $\xi(\underset{m}{R}) = x(\underset{m}{R}) - 1/2$ で、で、スピンは前と同様熱浴とのエネルギ交換で向きをかえるとした。 $\xi(\underset{m}{R})$ に関しての線型近似では

$$\frac{d\xi(\underset{m}{R})}{dt} = \theta \{ -2\xi(\underset{m}{R}) + K \sum_{\underset{m}{\delta}} \xi(\underset{m}{R}+\underset{m}{\delta}) \} \tag{34}$$

となり、右辺を $\underset{m}{\delta}$ で展開して二次まででとめると

$$\frac{\partial \xi(R)}{\partial t} = -2\theta \{ (1-\frac{K}{2}) \xi(R) - \frac{Kz}{12} \delta^2 \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} (R^2 \frac{\partial}{\partial R}) \xi(R) \} \tag{35}$$

となる。但し $\xi(\underset{m}{R})$ は $R = |\underset{m}{R}|$ のみの関数とみなした。この方程式は、摩擦項を含んだ拡散方程式で、その平衡解は Ornstein-Zernike 型

$$\xi(R) \sim e^{-\kappa R} / R \tag{36}$$

$$\kappa = \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{12-6K}{Kz}} = \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{6}{z}} \sqrt{\frac{T-T_C}{T_C}} \tag{37}$$

となる。Curie 点では摩擦項が零になり、その下では負になるので、 $\xi(R)$ は不安定成長を起すようになる。逆にそのような点として Curie 点を dynamical に定義することもできる。

(33)を非線型項までとり入れ、δ^2に比例する項に関しては線型項でとめると、平衡解をきめる方程式はEmden 型の非線型微分方程式[5]となり、その解は一般に複雑である。

物生四の一

§ 6　Discussions

1° 上に求めた結果は特殊なモデルに基づいているが、より現実的なモデル（例えば反強磁性体のexchange mechanismによるsublattice magnetizationの緩和過程、合金の長距離秩序度のvacancy mechanismによる緩和過程等）に対しても定性的にはほぼ同じ結果が導かれる。しかし、強磁性体のスピン拡散のような問題では、全スピンが保存量のため、cell間の相互作用をとり入れなければならず、我々の方法は不適当である。

2° 上の議論はそのまま長距離秩序度のある場合（$T<T_c$）にも拡張できる。この場合、平衡状態での長距離秩序度は(4)式より

$$\tanh K\xi = 2\xi$$

から求まり、ξからのはずれ $\eta_i=\xi_i-\xi$ に対する線型近似では

$$\frac{d\eta_i}{dt} = -2\theta \cosh K\xi \left\{ 1-\frac{K}{2}+4K\xi^2 \right\} \eta_i$$

となる。前と同様非線型効果までとり入れることもできるが、一般に$T<T_c$では長距離秩序度の緩和過程は短距離秩序度のそれとcoupleするので、[2]このような簡単な取り扱いには新たな制限が出て来る。

六外

3° 方程式(1)及び(32)は菊池氏の変分原理を用いてmost probable pathとして導くことができる。通常の菊池氏の方法に於いては、系の状態変化を記述する素過程として、相接近した小さな塊の変化を選んでいるが、筆者はこのような方法には疑問をもつ。実際、素過程がマルコフ過程として記述されるためには、接近した小さな塊でなく、長距離秩序度や長距離相関のように、ミクロな過程から区別された遅い緩和を示すものを選ばなければならない筈である。我々の方法はそのような観点から菊池氏の方法を拡張したものである。

最後に、絶えざる御指導と激励を下さつた森肇先生に深く感謝致します。

文　　献

1) 物性研究 1 (1963), 208.

2) R. Kikuchi, Ann. of Physics, 10 (1960), 127.
Research Report No. 323, Hughes Research Laboratories (1964)

3) E.T. Whittaker and G.N. Watson: Modern Analysis §16.12

4) R.M. Hill and S.K. Ichiki, P.R. 128 (1962), 1140, P.R. 130 (1963), 150.

5) H.T. Davis: Introduction to Nonlinear Differential and Integral Equations (Dover Publications, Inc. N.Y., 1962); Chapter 12.